

537,765

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 6 月 24 日 (24.06.2004)

PCT

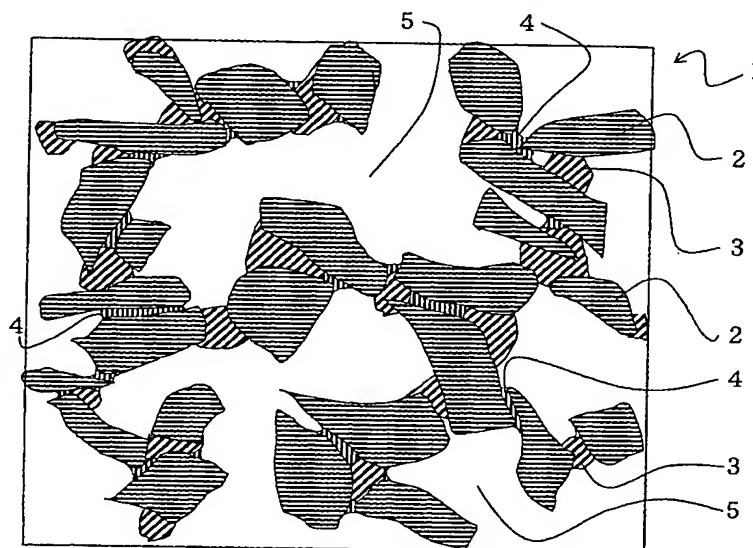
(10) 国際公開番号
WO 2004/052805 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/569 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015796
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 10 日 (10.12.2003) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古川 昌宏 (FURUKAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 森本 健司 (MORIMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 川崎 真司 (KAWASAKI, Shinji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-359128
2002 年 12 月 11 日 (11.12.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: SILICON CARBIDE BASED POROUS MATERIAL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: 炭化珪素質多孔体及びその製造方法、並びにハニカム構造体



(57) Abstract: A silicon carbide based porous material (1) containing silicon carbide particles (2) as an aggregate and metallic silicon (3) as a binding agent and having a number of pores (5) formed by them, characterized in that it has an oxide phase (4) in at least a part of the pore (5), and the oxide phase (4) contains respective oxides of silicon, aluminum and an alkaline earth metal and contains substantially no alkaline earth metal silicate phase; a method for producing the above porous material; and a honeycomb structure comprising the silicon carbide based porous material. The above porous material is capable of effectively preventing the corrosion by an acid (especially acetic acid) used in the operation of carrying a catalyst, that is, is improved in the resistance to an acid.

(57) 要約: 炭化珪素粒子 2 を骨材とし、金属珪素 3 を結合材として、多数の細孔 5 を形成する炭化珪素質多孔体 1 であって、その細孔 5 の少なくとも一部に酸化物相 4 を備え、その酸化物相 4 が、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有し、且つ、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相を実質的に含有しない。触媒担持の際に使用する酸（特に酢酸）による浸食が

[続葉有]

WO 2004/052805 A1



(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特

許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

炭化珪素質多孔体及びその製造方法、並びにハニカム構造体

技術分野

本発明は、炭化珪素質多孔体及びその製造方法、並びにハニカム構造体に関し、更に詳しくは、触媒担持の際に使用する酸（特に酢酸）による浸食が有効に防止され、耐酸性の向上が図られた炭化珪素質多孔体及びその製造方法、並びにその炭化珪素質多孔体より構成されるハニカム構造体に関する。

背景技術

ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルタ（ディーゼルパーティキュレートフィルタ（DPF））、又は排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁とから構成された多孔質のハニカム構造体が広く用いられ、また、その構成材料として、耐火性の炭化珪素（SiC）が用いられている。

また、従来のDPFに酸化触媒を担持し、堆積したパーティキュレートを酸化及び燃焼して連続的に再生する再生方式が採用されたDPF（触媒再生用DPF）の開発が進展している。

このようなハニカム構造体としては、例えば、所定の比表面積を有するとともに不純物を含有する炭化珪素を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1600～2200℃の温度範囲内で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が開示されている（例えば、特開平6-182228号公報参照）。

特開平6-182228号公報に開示された触媒担体における炭化珪素粒子自体の再結晶反応による焼結形態（ネッキング）では、炭化珪素粒子表面から炭化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部（ネック部）に凝縮することで、ネック部が成長し結合状態が得られる。しかしながら、炭化珪素を蒸発させるには非

常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、かつ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留が低下するという不都合があった。

また、上述の炭化珪素粒子自体の再結晶反応による焼結によって、高気孔率であるフィルタ、特に、50%以上の気孔率を有するフィルタを製造しようとする、この焼結機構が十分に機能しなくなるためにネック部の成長が妨げられ、これに起因してフィルタの強度が低下してしまうという不都合もあった。

これらの問題を解消するための従来技術として、骨材である耐火性粒子、特に炭化珪素と金属珪素とを含む多孔質ハニカム構造体及びその製造方法が開示されている（例えば、特開2002-201082号公報参照）。このような製造方法によれば、比較的低い焼成温度で安価に多孔質ハニカム構造体を製造することができるとともに、得られた多孔質ハニカム構造体は、気孔率が高く、高熱伝導率かつ高強度等の特性を有するものである。

また、ハニカム構造体の強度及び耐酸化性（異常燃焼時等）を向上させるため、（1）炭化珪素原料及び金属珪素をあらかじめ大気中で酸化するか、仮焼段階で酸化する、（2）本焼成後に酸素を含む雰囲気中で熱処理する、（3）珪素及び酸素を含む溶液を用いて表面をコートする、等の方法により、炭化珪素と金属珪素のそれぞれの表面に酸素を含有する相を生成させるという提案がなされている（例えば、特開2002-154882号公報参照）。

発明者等は、上述した従来技術よりも更にハニカム構造体の強度を向上させるため、骨材である炭化珪素及び金属珪素の表面の酸化被膜（二酸化珪素）に、共融点が1200～1600℃であるアルカリ土類金属（カルシウム、ストロンチウム）を添加して酸化被膜を融解、除去し、炭化珪素と金属珪素間の濡れ性を良くし、炭化珪素と金属珪素との接合部を太くする方法を提案している（特願2002-61989明細書）。この方法によると、強度の優れたハニカム構造体を得ることが可能となる。しかし、カルシウムを添加すると、焼成後の酸化物相中に珪酸カルシウム（アルカリ土類金属珪酸塩）結晶相が生成し、触媒担持の際に使用する酢酸に溶出して、溶液（酸に触媒を溶解させた溶液）を汚染することが問題となってきた。その後、カルシウムをストロンチウムに代替することで、そ

の問題を解決していたが、ストロンチウムの添加量や焼成条件によってはカルシウムの場合と同様に珪酸ストロンチウム（アルカリ土類金属珪酸塩）結晶相が生成し、これが酢酸に溶出するため、耐酸（酢酸）性が良好でないという問題があった。

発明の開示

本発明は、触媒担持の際に使用する酸（特に酢酸）による浸食が有効に防止され、耐酸性の向上が図られた炭化珪素質多孔体及びその製造方法、並びにその炭化珪素質多孔体より構成されるハニカム構造体を提供するものである。

本発明によって以下の炭化珪素質多孔体及びその製造方法、並びにハニカム構造体が提供される。

〔１〕 骨材としての炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素とが、前記炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合されてなる炭化珪素質多孔体であって、前記細孔の少なくとも一部に酸化物相を備え、前記酸化物相が、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有し、且つ、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相を実質的に含有しないことを特徴とする炭化珪素質多孔体。

〔２〕 前記酸化物相が、前記炭化珪素粒子の表面及び／又は前記金属珪素の表面に備えられてなる〔１〕に記載の炭化珪素質多孔体。

〔３〕 前記珪素の酸化物が二酸化珪素（ SiO_2 ）、前記アルミニウムの酸化物が三酸化二アルミニウム（ Al_2O_3 ）、前記アルカリ土類金属の酸化物が酸化カルシウム（ CaO ）又は酸化ストロンチウム（ SrO ）である〔１〕又は〔２〕に記載の炭化珪素質多孔体。

〔４〕 前記酸化物相中に、前記三酸化二アルミニウムが、前記酸化物相全体に対して物質量比で５．０～５０．０ｍｏｌ％含有されてなる〔３〕に記載の炭化珪素質多孔体。

〔５〕 前記酸化物相中に、二酸化珪素、三酸化二アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物が含有され、前記酸化物相が非晶質相又は三酸化二アルミニウムが結晶構造内に含まれた結晶質相である〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の炭化珪素質多孔体。

〔6〕 前記結晶質相がコーディエライト、アノーサイト又はストロンチウム長石 ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) で構成される〔5〕に記載の炭化珪素質多孔体。

〔7〕 〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の炭化珪素質多孔体により構成されるハニカム構造体。

〔8〕 炭化珪素粒子と金属珪素とに、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物を加えて原料を得、得られた前記原料を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼、及び本焼成することで、前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面の少なくとも一部に、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有する酸化物相を備え、且つ、前記酸化物相全体に対する前記三酸化二アルミニウム (Al_2O_3) の含有量が物質質量比で5.0～50.0mol%である多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の炭化珪素質多孔体の一の実施の形態を示す、任意の面で切断した断面の一部を拡大した断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の炭化珪素質多孔体は、細孔の少なくとも一部に酸化物相を備え、その酸化物相が、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有し、且つ、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相を実質的に含有しないため、触媒担持の際に使用する酸（特に酢酸）に、酸化物相が溶出せず、耐酸性が向上し、触媒を担持したときの溶液（酸に触媒を溶解させた溶液）の汚染を抑制する。そして、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物からなる三元系酸化物相として共融点を下げることで、炭化珪素粒子及び金属珪素表面の酸化物皮膜（ここでは SiO_2 など）を容易に熔融除去でき、金属珪素の濡れ性を向上することができるため、炭化珪素質多孔体そのものの強度も高いものとなる。また、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法は、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物を、前記化合物に含有される全てのアルミニウム量

を、同量のアルミニウムを含む三酸化二アルミニウム (Al_2O_3) の物質質量に換算したときの値が、焼成後に形成される酸化物相全体に対して 5.0 mol % 以上となるように添加したため、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相の生成を抑制することができる。ここで、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物とは、炭化珪素粒子や金属珪素に不純物として含まれる二酸化珪素や Al 、 Ca 等も含まれる。また、前記三酸化二アルミニウムの物質質量に換算した値を、前記酸化物相全体に対して 50 mol % 以下となるように添加したため、前記三元系酸化物相の共融点を十分下げることができ、強度を向上させることができる。更に、本発明の炭化珪素質多孔体によりハニカム構造体が構成されるため、ハニカム構造体の耐酸性が向上し、触媒を担持したときの溶液の汚染を抑制することができる。

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

図 1 は、本発明の炭化珪素質多孔体の一の実施の形態を示す、任意の面で切断した断面の一部を拡大した断面図である。

図 1 より、本実施の形態の炭化珪素質多孔体 1 は、骨材としての炭化珪素粒子 2 と、結合材としての金属珪素 3 とが、炭化珪素粒子 2 の相互間に細孔 5 を保持した状態で結合され、更に細孔 5 の少なくとも一部に、酸化物相 4 を含有している。ここで、酸化物相 4 は、細孔 5 の少なくとも一部に含有されていればよいが、図 1 に示すように、炭化珪素粒子 2 と金属珪素 3 により形成される細孔内に、酸化物相 4 が炭化珪素粒子 2 の表面及び／又は金属珪素 3 の表面に膜状に配設されていることが好ましい。また、膜状でなくてもよく、例えば、微細な細孔 5 が酸化物相 4 で埋められていてもよいが、平均細孔径や気孔率が小さくなり過ぎないことが好ましい。本実施の形態において、酸化物相 4 は、二酸化珪素 (SiO_2)、三酸化二アルミニウム (Al_2O_3) 及び酸化ストロンチウム (SrO) を含有し、且つ、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相 ($SrSiO_3$ 等) を実質的に含有しない。ここで、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相を実質的に含有するか否かは、

例えば、X線回折にて、酸化物相4の結晶相（酸化物結晶相）を同定することで確認できる（ SrSiO_3 等のX線回折の有無）。そして、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相を実質的に含有しないとは、例えば、高分解能X線回折測定において、アルカリ土類金属珪酸塩（ SrSiO_3 等）結晶相のX線回折パターンが確認されないことをいう。尚、この際、前述した「アルカリ土類金属珪酸塩結晶相を実質的に含有しない」には、前記酸化物相4が組成上で二酸化珪素（ SiO_2 ）及び酸化ストロンチウム（ SrO ）を含んでいても、三酸化二アルミニウム（ Al_2O_3 ）を含むことによって、非晶質な酸化物相、及び／又はアルカリ土類金属珪酸塩以外の、アルミニウムを含む酸化物結晶相、例えば、ストロンチウム長石（ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）となっている場合も含まれる。また、二酸化珪素は珪素の酸化物であればよく、三酸化二アルミニウムはアルミニウムの酸化物であればよい。また、酸化ストロンチウムは、アルカリ土類金属の酸化物であればよく、具体的には、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選択される少なくとも一種のアルカリ土類金属の酸化物（例えば、 MgO 、 CaO 等）であればよく、この際のアルカリ土類金属は一種類のみでも、複数種類が混合していてもよい。そして、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相とは、 CaSiO_3 、 Ca_2SiO_4 や SrSiO_3 等のアルミニウムを含まない全てのアルカリ土類金属珪酸塩のことである。

本発明において、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相を実質的に含有するか否かを判断するための確認方法は、例えば、高分解能粉末X線回折装置（略称：HR-XRD）〔本体〕理学電気株式会社製RINT-2500を用いて、所定の条件（X線： $\text{Cu K}\alpha 1$ 、管電圧：50kV、管電流：300mA、カウンタ：シンチレーションカウンタ、ゴニオメータ：RINT2000広角ゴニオメータ、アタッチメント：ASC-6S、カウンタモノクロメータ：全自動モノクロメータ、発散スリット：1deg、拡散スリット：1deg、受光スリット：0.3mm、走査モード：連続、スキャンスピード：2°/min、スキャンステップ：0.02°、走査軸：2 θ / θ ）で試料のX線回折パターンを測定し、得られた回折パターンに、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相の回折線が観測されているか否かを確認できればよい。仮に、上記装置の検出限界以下の微量のアルカリ土類金

属珪酸塩結晶相が含有されていたとしても、上記アルカリ土類金属珪酸塩結晶相のX線回折パターンが観測されなければ、「アルカリ土類金属珪酸塩結晶相を実質的に含有しない」ものとする。

このように構成された本実施の形態の炭化珪素質多孔体1は、触媒成分を担持して有害物質を除去するフィルタ等として使用される。

このような本実施の形態の炭化珪素質多孔体1は、細孔5の少なくとも一部に酸化物相4を備え、その酸化物相4が、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有し、且つ、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相を実質的に含有しないため、触媒担持の際に使用する酸（特に酢酸）に、酸化物相が溶出せず、耐酸性が向上し、触媒を担持したときの溶液の汚染を抑制する。つまり、触媒を炭化珪素質多孔体1に担持するときに、触媒を酸（酢酸等）に溶解させて、その溶液を炭化珪素質多孔体1に塗布等するが、そのときに炭化珪素質多孔体1中にアルカリ土類金属珪酸塩結晶相が実質的に存在しないため、酸（酢酸等）に溶出することがなく、炭化珪素質多孔体1が浸食されることもないのである。

本実施の形態の炭化珪素質多孔体1においては、骨材となる炭化珪素粒子2と金属珪素3とを含んでいるため、製造時において比較的低い焼成温度で焼結することができ、製造コストが抑えられているとともに製造歩留の向上がなされている。また、耐火性粒子である炭化珪素粒子2の結合に金属珪素3を利用しているために高い熱伝導率を示すものであり、例えばDPFに使用した場合において、フィルタ再生のために堆積したパーティキュレートを燃焼させてもフィルタを損傷させるような局所的な温度上昇が生じ難い。

また、細孔5の少なくとも一部に、珪素、アルミニウム、及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有する酸化物相4を備えるため、DPFとして使用されるような低酸素雰囲気下で高温に晒された場合においても、炭化珪素粒子2や金属珪素3の酸化分解が抑制される。即ち、本実施の形態の炭化珪素質多孔体は強度、耐酸化性、耐熱衝撃性に優れているものであり、フィルタ再生時の炭化珪素や金属珪素の酸化反応などによる発熱が起こり難く、フィルタが損傷され難いという効果を示す。更に、この酸化物相4は炭化珪素粒子2の表面及び／又は金属珪素3の表面に備えられていることが好ましい。強度、耐酸化性、耐熱衝撃性

を更に向上させるからである。

本実施の形態の炭化珪素質多孔体1において、酸化物相4中に、三酸化二アルミニウムが、酸化物相4全体に対して物質量比で5.0～50.0mol%含有されることが好ましく、7.0～40.0mol%含有されることが更に好ましく、8.0～35.0mol%含有されることが特に好ましい。上記のように、三酸化二アルミニウムの含有量を5.0mol%以上とすることで、酸化物相4に含まれるアルカリ土類金属酸化物と二酸化珪素から形成されるアルカリ土類金属珪酸塩の形成を抑制（非晶質化）することができる。また、ある程度以上三酸化二アルミニウムの含有量が多くなると、酸化物相4の一部、又は全体がコーディエライトの結晶、アノーサイトの結晶、ストロンチウム長石（ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）の結晶等の三酸化二アルミニウムが結晶構造内に含まれた結晶質相を形成する場合がある。そして、これらアルカリ土類金属珪酸塩結晶相の替わりに形成される、アルミニウムを含む非晶質相及び三酸化二アルミニウムが結晶構造内に含まれた結晶質相は、触媒担持の際に使用される酸（特に酢酸）には溶出しないために、炭化珪素質多孔体1の耐酸（酢酸）性が向上する。一方、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物からなる酸化物相4の共融点を、三元系酸化物相として下げることで、炭化珪素粒子及び金属珪素表面の酸化物皮膜（ここでは SiO_2 など）を熔融除去して、金属珪素の濡れ性を向上させるという観点からは、三酸化二アルミニウムは、5.0～50.0mol%含有されることが好ましく、7.0～40.0mol%含有されることが更に好ましく、8.0～35.0mol%含有されることが特に好ましい。

三酸化二アルミニウムの含有量が5.0mol%より小さいときは酸化物相4内に、十分に三酸化二アルミニウムが拡散されず、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相の生成を抑制できないことがある。三酸化二アルミニウムの含有量が、50.0mol%より大きいときは、酸化物相4の共融点を十分に下げることができず、炭化珪素粒子と金属珪素との濡れ性が低下することがある。

酸化物相4中の二酸化珪素の含有量は、酸化物相4の共融点を下げるという観点から、10.0～70.0mol%であることが好ましい。10.0mol%より小さくても、70.0mol%より大きくても、酸化物相4の共融点を十分

に下げることができないことがある。酸化物相 4 中のアルカリ土類金属の酸化物の含有率は、酸化物相 4 の共融点を下げるという観点から、10.0～70.0 mol %であることが好ましい。10.0 mol %より小さくても、70.0 mol %より大きくても、酸化物相 4 の共融点を十分に下げることができないことがある。

酸化物相 4 中の二酸化珪素、三酸化二アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物のそれぞれの物質質量比は、添加する珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物に含まれる各元素、及び金属珪素に不純物として含まれるアルミニウム、カルシウム等をそれぞれの酸化物として換算した値と、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素表面の酸化物皮膜に含まれる二酸化珪素の量を、原料粉末を化学分析することで得られる酸素量から換算した値とから算出することができる。また、これらの値は、作製した炭化珪素質多孔体 1 の研磨面に存在する酸化物相 4 に、EDS 点分析等によって珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属それぞれに固有の特性 X 線を測定して定量するか、又は、所定の化学分析等により定量することで算出することもできるが、測定方法は上記に限定されるものではない。

次に、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法の一の実施の形態について説明する。

本実施の形態の炭化珪素質多孔体の製造方法は、まず、炭化珪素粒子と金属珪素とに珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物を所定量加え、必要に応じて造孔剤等を添加して原料混合物を得る。

この原料混合物に、必要に応じて有機バインダー等の成形助剤を添加して混合及び混練して成形用の坏土を得る。

上記坏土中の、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物は、焼成後に得られる炭化珪素質多孔体の炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部に備えられた、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有する酸化物相全体に対する、三酸化二アルミニウムの含有量が 5.0～50.0 mol %となるように、それぞれ添加する。この際の添加量は、添加する珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物に含

まれる各元素、及び金属珪素に不純物として含まれるアルミニウム、カルシウム等をそれぞれの酸化物として換算した値と、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素表面の酸化物皮膜に含まれる二酸化珪素の量を、原料粉末を化学分析することで得られる酸素量から換算した値と、から算出することができる。添加する化合物に含有されるアルカリ土類金属は、酸化物相を効率的に形成することができること、及び入手・取り扱い等が容易なことから一酸化物や炭酸塩、例えば、酸化ストロンチウム (SrO) や炭酸ストロンチウム (SrCO_3) の状態で含有されることが好ましい。同様にアルミニウムは、三酸化二アルミニウム (Al_2O_3) や金属アルミニウム (Al) の状態で含有されることが好ましい。尚、この際の金属アルミニウムは、金属珪素の不純物として含有されてもよい。同じく珪素は、二酸化珪素 (SiO_2) やコロイダルシリカの状態で含有されることが好ましい。尚、この際の二酸化珪素は、炭化珪素粒子と金属珪素の表面を覆う酸化物皮膜として含有されてもよい。造孔剤としては、澱粉や発泡樹脂等の有機系の造孔剤等を使用することができる。

得られた坯土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、本焼成を行うことにより、炭化珪素質多孔体を得ることができる。

本実施の形態の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、添加する化合物に含有されるアルミニウムと、金属珪素に含まれるアルミニウムが三酸化二アルミニウムに変化したときの、三酸化二アルミニウムの含有量が酸化物相全体に対して、 $5.0 \sim 50.0 \text{ mol} \%$ となるようにしたため、酸化物相にアルミニウムを含む非晶質相及び／又は三酸化二アルミニウムが結晶構造内に含まれた結晶質相を形成させて、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相の形成を抑制することができる。そして、これらアルミニウムを含む非晶質相及び三酸化二アルミニウムが結晶構造内に含まれた結晶質相は、触媒担持の際に使用される酸（特に酢酸）に溶出しないため、耐酸（酢酸）性が向上した炭化珪素質多孔体を製造することができる。

本実施の形態の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、仮焼は金属珪素が熔融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、 $150 \sim 7$

00℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、また、所定温度区域で昇温速度を50℃/hr以下に遅くして仮焼してもよい。また、所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でもよく、更に複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域のみ遅くしても複数温度区域で遅くしてもよく、更に複数温度区域の場合には、互いに速度を同じとしても異ならせてもよい。

得られる炭化珪素質材料を、これに含まれる耐火性粒子が金属珪素で結合された多孔質構造とするためには、焼成時に金属珪素を軟化させる必要がある。金属珪素の融点は1410℃であるので、本焼成の際の焼成温度は1410℃以上とすることが好ましい。更に最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。ただし、1600℃を超える温度では金属珪素の蒸発が進行し、金属珪素を介した結合が困難になるため、焼成温度としては1410～1600℃が好ましく、1420～1580℃が更に好ましい。

次に本発明のハニカム構造体の一の実施の形態について説明する。

本実施の形態のハニカム構造体は、本発明の炭化珪素質多孔体により構成され、流体の流路となる複数のセルから構成された構造体である。ハニカム構造体の形状は特に限定されるものではなく、例えば、柱状構造であり、その柱状構造の軸方向に垂直な平面で切断した断面形状は、四角形等の多角形、円形、楕円形、長円形、異形等である。また、セルの断面形状も特に限定されるものではなく、三角形、四角形、六角形、円形等である。流体の流路となるセルのセル密度も特に限定されるものではなく、用途により、最適なセル密度を選択することができる。本実施の形態のハニカム構造体は、その構成材料である本発明の炭化珪素質多孔体の特性を反映し、優れた耐酸（酢酸）性、耐酸化性、耐パティキュレート反応性、耐熱衝撃性を有している。更に、本発明に係るハニカム構造体は、DPF、触媒再生用DPF、又は触媒担体等として高SV（空間速度）条件下で使用する事ができる。

本実施の形態のハニカム構造体の製造方法は、上記、本発明の炭化珪素質多孔

体の製造方法の一の実施の形態において、坏土を所定の形状に成形するときに、押出成形等によりハニカム形状になるように成形すればよい。そして、得られた成形体を仮焼し、その後、本焼成を行うことにより、炭化珪素質多孔体により構成されるハニカム構造体を得ることができる。

(実施例)

次に本発明の実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例 1 ～ 4、比較例 1 ～ 4)

平均粒径 $33\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末（炭化珪素粒子）と平均粒径 $5\mu\text{m}$ の金属珪素粉末とを、炭化珪素粉末の質量と金属珪素粉末の質量との合計値に対する炭化珪素粉末の質量の割合が 80 質量% となるように混合した。更に、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物を添加、混合し、原料混合物を得た。

そして、この原料混合物 100 質量部に対して、有機バインダーとしてメチルセルロースを 6 質量部、界面活性剤を 2.5 質量部、更に水を 24 質量部、それぞれ添加、混合し、これら混合物を真空土練機を用いて 30 分混練して成形用の坏土を得た。このときの、焼成後に得られる酸化物相中の各酸化物相の構成成分（酸化物相構成成分）と、添加した、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物に含まれる各元素、及び金属珪素に不純物として含まれるアルミニウム、カルシウム等をそれぞれの酸化物として換算した値と、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素表面の酸化物皮膜に含まれる二酸化珪素の量を、原料粉末を化学分析することで得られる酸素量から換算した値とから算出した各構成成分の割合（ SiO_2 含有率、 Al_2O_3 含有率、アルカリ土類金属酸化物（ XO ）含有率）は、表 1 に示すとおりである。

(表 1)

	酸化物相構成成分	Al ₂ O ₃ 含有率 (mol%)	SiO ₂ 含有率 (mol%)	XO含有率 (mol%)	酸化物相の結晶種類
実施例1	SrO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	8.2	28.4	63.4	非晶質
実施例2	SrO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	35.1	26.1	38.8	SrAl ₂ Si ₂ O ₈
実施例3	MgO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	41.5	23.2	35.3	コーディエライト
実施例4	CaO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	32.4	18	49.6	アノーサイト
比較例1	MgO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	4.8	37.8	57.4	フォルスデライト(Mg ₂ SiO ₄)
比較例2	CaO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	3.5	25.7	70.8	珪酸カルシウム(CaSiO ₃)
比較例3	SrO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	4	29.7	66.3	珪酸ストロンチウム(SrSiO ₃)
比較例4	SrO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	55.3	14.5	30.2	SrAl ₂ Si ₂ O ₈

X: Sr、Mg又はCaのアルカリ土類金属

得られた坯土を押出成形機にて、外径45mm、長さ120mm、隔壁厚さ0.43mm、セル密度100セル/平方インチ(16セル/cm²)のハニカム形状に成形し、得られた成形体を500℃で5時間仮焼して成形体中の有機バインダーを除去(脱脂)した後、非酸化雰囲気の中で、1450℃で2時間の本焼成を行うことにより、炭化珪素質多孔体を作製した(実施例1~4、比較例1~4)。得られた、炭化珪素質多孔体について、以下の評価を行った。

(酸化物相の結晶種類)

得られた、炭化珪素質多孔体(実施例1~4、比較例1~4)の酸化物相の結晶化の状態及び結晶(結晶化している物質)の種類(酸化物相の結晶種類)をX線回折にて同定した。結果を表1に示す。

酸化物相の結晶種類の同定法:

所定の測定方法で得られた各炭化珪素質多孔体のX線回折パターンを、既知の酸化物結晶のX線回折パターンと比較して、一致するものを酸化物相の結晶種類とした。この際の酸化物結晶のX線回折パターンとは、少しでもピークが確認できればよい。また、酸化物結晶相由来のX線回折パターンが全く確認できないもの、又は $\theta = 20 \sim 30^\circ$ 付近に非晶質なガラス成分由来のブロードな回折が確認できるものを非晶質相とした。この際、非晶質相がアルミニウムを含むかどうかは、作製した炭化珪素質多孔体の研磨面に存在する酸化物相に、EDS点分析等によってアルミニウムに固有の特性X線を測定することで確認できる。尚、酸化物結晶相と非晶質相が混ざって形成されているものは、簡単のため(非晶質相は酢酸に溶出しない)、同定できた酸化物結晶相を酸化物相の結晶種類とした。

(X線回折測定法)

前記所定の測定方法とは、例えば、高分解能粉末X線回折装置(略称:HR-XRD)[本体]理学電気株式会社製RINT-2500を用いて、所定の条件(X線:Cu K α 1、管電圧:50kV、管電流:300mA、カウンタ:シンチレーションカウンタ、ゴニオメータ:RINT2000広角ゴニオメータ、アタッチメント:ASC-6S、カウンタモノクロメータ:全自動モノクロメータ、発散スリット:1deg、拡散スリット:1deg、受光スリット:0.3mm、走査モード:連続、スキャンスピード:2°/min、スキャンステップ

：0.02°、走査軸：2θ/θ）で試料のX線回折パターンを測定、解析すればよいが、上記測定方法や測定条件に限定されるものではなく、用いる装置は、より分解能が高い方が好ましい。

（気孔率）

得られた、炭化珪素質多孔体（実施例1～4、比較例1～4）の気孔率（％）をアルキメデス法にて測定した。結果を表2に示す。

（強度評価）

得られた、炭化珪素質多孔体（実施例1～4、比較例1～4）の強度を以下の方法で測定した。結果を表2に示す。

強度測定法：

J I S R 1 6 0 1 に記載の方法に準拠して、室温での4点曲げ強度を測定した。

（耐酢酸性評価）

得られた、炭化珪素質多孔体（実施例1～4、比較例1～4）の耐酢酸性を評価した。結果を表2に示す。

耐酢酸性評価法：

得られた、炭化珪素質多孔体を酢酸の10質量％水溶液に30分間浸漬し、浸漬前後の質量変化を測定する。そして、下記式（1）にて質量減少率（質量％）を計算し、耐酢酸性の指標とした。質量減少率が小さいほど耐酢酸性に優れていることを示す。結果を表2に示す。また、この質量変化は、試験後の酢酸水溶液に溶出した SiO_3^{2-} 、 SiO_4^{4-} 等の珪酸イオン及び Sr^{2+} 等のアルカリ土類金属イオンを化学分析によって定量して算出してもよいが、耐酢酸性の評価方法は上記に限定されるものではない。

$$(\text{質量減少率}) = ((\text{浸漬前質量}) - (\text{浸漬後質量})) / (\text{浸漬前質量}) \times 100 \quad \dots (1)$$

浸漬前質量：炭化珪素質多孔体を酢酸の水溶液に浸漬する前の乾燥質量

浸漬後質量：炭化珪素質多孔体を酢酸の水溶液に浸漬した後の乾燥質量

(表 2)

	気孔率 (%)	強度 (MPa)	耐酢酸性 (質量%)
実施例1	44	30	0
実施例2	42	24	0
実施例3	46	23	0
実施例4	43	28	0
比較例1	47	—	1.1
比較例2	46	—	1.2
比較例3	45	—	1.5
比較例4	45	15	0

表 2 に示すように、酸化物相中の三酸化二アルミニウムの含有率が 5 m o l % 以上の場合に、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相の形成が抑制され、酢酸に溶出しないことがわかる。また、5 0 m o l % 以下の場合に、強度が高く、耐酢酸性にも優れた炭化珪素質多孔体となることがわかる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の炭化珪素質多孔体によれば、細孔の少なくとも一部に酸化物相を備え、その酸化物相が、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有し、且つ、アルカリ土類金属珪酸塩を実質的に含有しないため、触媒担持の際に使用する酸（特に酢酸）に、酸化物相が溶出せず、耐酸性が向上し、触媒を担持したときの溶液（酸に触媒を溶解させた溶液）の汚染が抑制される。また、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法によれば、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物を、前記化合物に含有される全てのアルミニウム量を、同量のアルミニウムを含む三酸化二アルミニウム (Al_2O_3) の物質質量に換算したときの値が、焼成後に形成される酸化物相全体に対して 5. 0 m o l % 以上となるように添加したため、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相の生成を抑制することができる。また、前記三酸化二アルミニウムの物

質量に換算した値を、前記酸化物相全体に対して50mol%以下となるように添加したため、前記三元系酸化物相の共融点を十分下げることができ、強度を向上させることができる。更に、本発明のハニカム構造体によれば、前記炭化珪素質多孔体により構成されるため、ハニカム構造体の耐酸性が向上し、触媒を担持したときの溶液の汚染を抑制することができる。

請 求 の 範 囲

1. 骨材としての炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素とが、前記炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合されてなる炭化珪素質多孔体であって、前記細孔の少なくとも一部に酸化物相を備え、前記酸化物相が、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有し、且つ、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相を実質的に含有しないことを特徴とする炭化珪素質多孔体。
2. 前記酸化物相が、前記炭化珪素粒子の表面及び／又は前記金属珪素の表面に備えられてなる請求項1に記載の炭化珪素質多孔体。
3. 前記珪素の酸化物が二酸化珪素 (SiO_2)、前記アルミニウムの酸化物が三酸化二アルミニウム (Al_2O_3)、前記アルカリ土類金属の酸化物が酸化カルシウム (CaO) 又は酸化ストロンチウム (SrO) である請求項1又は2に記載の炭化珪素質多孔体。
4. 前記酸化物相中に、前記三酸化二アルミニウムが、前記酸化物相全体に対して物質質量比で5.0～50.0mol%含有されてなる請求項3に記載の炭化珪素質多孔体。
5. 前記酸化物相中に、二酸化珪素、三酸化二アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物が含有され、前記酸化物相が非晶質相又は三酸化二アルミニウムが結晶構造内に含まれた結晶質相である請求項1～4のいずれかに記載の炭化珪素質多孔体。
6. 前記結晶質相がコーディエライト、アノーサイト又はストロンチウム長石 ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) で構成される請求項5に記載の炭化珪素質多孔体。
7. 請求項1～6のいずれかに記載の炭化珪素質多孔体により構成されるハニカム構造体。
8. 炭化珪素粒子と金属珪素とに、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物を加えて原料を得、得られた前記原料を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼、及び本焼成することで、前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面の少なくとも一部に珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有する前記酸化物相を備え、且つ、前記酸化物相全体に対する前記三酸化二アルミニウム (Al_2O_3) の含有量が物質質量比で5.0～50

- ・ 0 m o l %である多孔体を得る炭化珪素質多孔体の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2004年5月14日(14.05.04)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1, 3, 5及び7は補正された；出願当初の請求の範囲4は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。]

1. (補正後) 骨材としての炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素とが、前記炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合されてなる炭化珪素質多孔体であって、

前記細孔の少なくとも一部に酸化物相を備え、前記酸化物相が、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有し、且つ、アルカリ土類金属珪酸塩結晶相を実質的に含有せず、

前記アルミニウムの酸化物が三酸化二アルミニウム(Al_2O_3)であり、前記酸化物相中に、前記三酸化二アルミニウムが、前記酸化物相全体に対して物質質量比で5.0～50.0mol%含有されることを特徴とする炭化珪素質多孔体。

2. 前記酸化物相が、前記炭化珪素粒子の表面及び／又は前記金属珪素の表面に備えられてなる請求項1に記載の炭化珪素質多孔体。

3. (補正後) 前記珪素の酸化物が二酸化珪素(SiO_2)であり、前記アルカリ土類金属の酸化物が酸化カルシウム(CaO)又は酸化ストロンチウム(SrO)である請求項1又は2に記載の炭化珪素質多孔体。

4. (削除)

5. (補正後) 前記酸化物相中に、二酸化珪素、三酸化二アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物が含有され、前記酸化物相が非晶質相又は三酸化二アルミニウムが結晶構造内に含まれた結晶質相である請求項1～3のいずれかに記載の炭化珪素質多孔体。

6. 前記結晶質相がコーディエライト、アノーサイト又はストロンチウム長石($SrAl_2Si_2O_8$)で構成される請求項5に記載の炭化珪素質多孔体。

7. (補正後) 請求項1～3, 5及び6のいずれかに記載の炭化珪素質多孔体により構成されるハニカム構造体。

8. 炭化珪素粒子と金属珪素とに、珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属を含有する化合物を加えて原料を得、得られた前記原料を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼、及び本焼成することで、前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面の少なくとも一部に珪素、アルミニウム及びアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物を含有する前記酸化物相を備え、且つ、前記酸化物相全体に対する前記三酸化二アルミニウム(Al_2O_3)の含有量が物質質量比で5.0～50

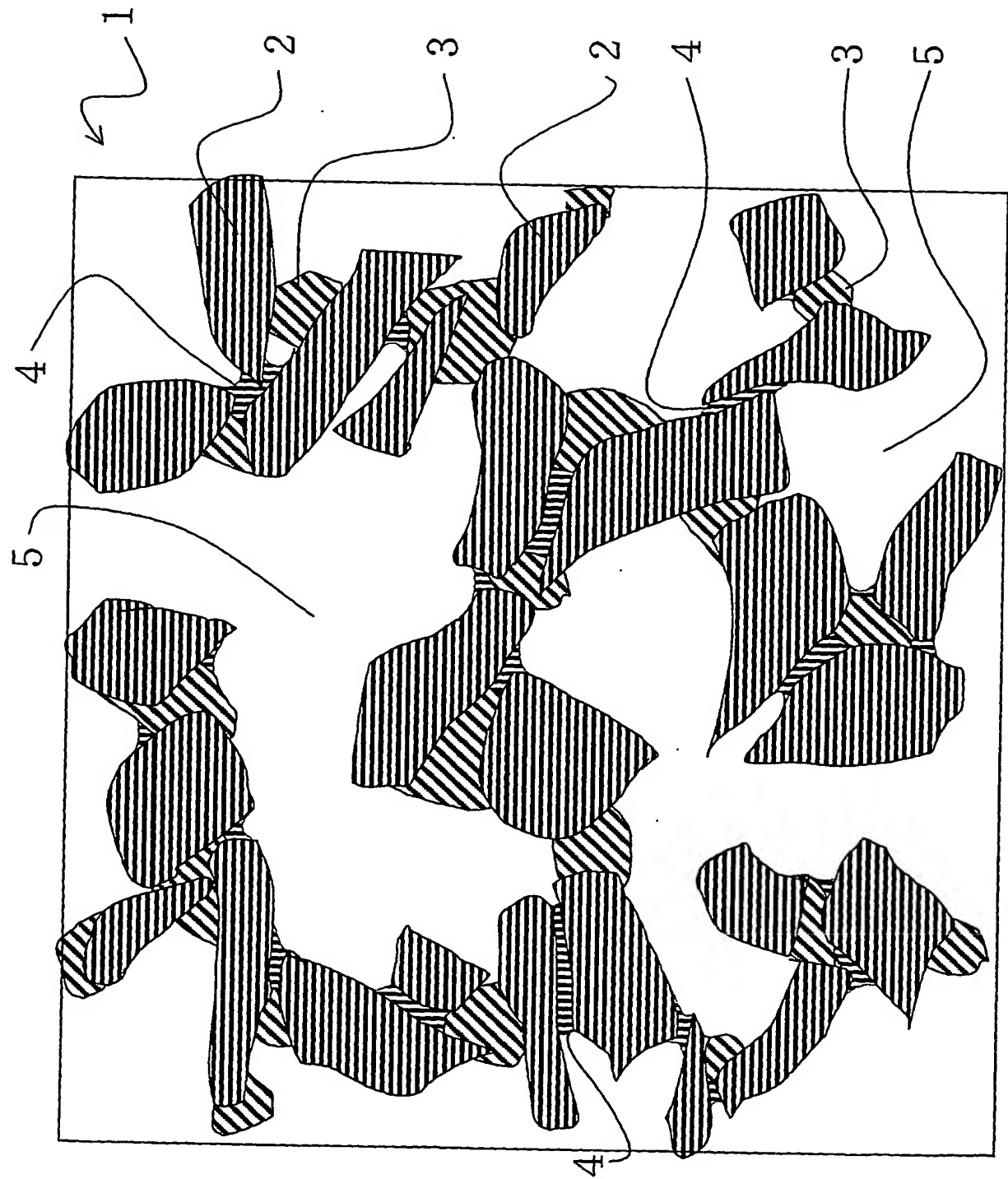
条約19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項に、請求の範囲第3項に記載の「アルミニウムの酸化物が三酸化二アルミニウム (Al_2O_3) である」旨の限定、及び第4項の限定を追加する補正を行った。

上記補正に伴い、請求の範囲第4項を削除し、請求の範囲第3項から「前記アルミニウムの酸化物が三酸化二アルミニウム (Al_2O_3) 」の記載を削除し、請求の範囲第5項及び第7項における引用する請求項から請求の範囲第4項を削除する補正を行った。

なお、請求の範囲第2項、第6項及び第8項は、原出願のままで、変更はない。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/569

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/569, 38/00, B01D39/20, B01J27/224, 35/04, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/81406 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 17 October, 2002 (17.10.02), Description; page 11, lines 3 to 10; example 5 & JP 2002-356383 A	1-8
P, A	JP 2002-356384 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Abstract; Par. No. [0004] (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 March, 2004 (01.03.04)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C04B 35/569

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B 35/569 38/00 B01D 39/20 B01J 27/224 35/04 F01N 3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/81406 A1 (日本碍子株式会社) 2002. 10. 17, 明細書第11頁第3-10行, 実施例5 & JP 2002-356383 A	1-8
PA	JP 2002-356384 A (旭硝子株式会社) 2002. 12. 13, 要約, 段落0004 (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ .パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 03. 2004

国際調査報告の発送日

16. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
大橋 賢一

4T 8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791